

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-348674

(43)Date of publication of application : 18.12.2001

(51)Int.Cl. C23C 26/00
C09D 5/00
C09D201/02
C23C 22/08

(21)Application number : 2000-170107

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 07.06.2000

(72)Inventor : SAEKI KOICHIRO
NAKANISHI HIDETAKA

(54) METALLIC SURFACE COATING AGENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition for metallic surface coating by which a coating film is made excellent in fundamental performances such as adhesion and corrosion resistance and is sufficiently made thin in thickness.

SOLUTION: This metallic surface coating agent contains a hydrophilic colloidal solution of a water soluble resin. The hydrophilic colloidal solution contains a dispersion, the dispersion contains a cationic resin and/or an amphoteric resin. The cationic resin and/or the amphoteric resin contain the composition heaving at least one of a primary amino group and secondary amino group on its side chains. The ratio of the nonvolatile content in the dispersion is ≥ 50 wt.% of the total weight of the water soluble resin and the nonvolatile content in the dispersion.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-348674

(P2001-348674A)

(43) 公開日 平成13年12月18日 (2001.12.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 2 3 C 26/00		C 2 3 C 26/00	A 4 J 0 3 8
C 0 9 D 5/00		C 0 9 D 5/00	D 4 K 0 2 6
	201/02	201/02	4 K 0 4 4
C 2 3 C 22/08		C 2 3 C 22/08	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2000-170107(P2000-170107)

(22) 出願日 平成12年6月7日(2000.6.7)

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 佐伯 康一郎

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(72) 発明者 中西 秀高

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(74) 代理人 100086586

弁理士 安富 康男 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属表面被覆剤

(57) 【要約】

【課題】 被膜が密着性、耐食性等の基本性能に優れ、しかも、十分に薄膜化しうる金属表面被覆用組成物を提供する。

【解決手段】 水溶性樹脂の親水性コロイド溶液を含んでなる金属表面被覆剤であって、該親水性コロイド溶液は、分散体を含み、該分散体は、陽イオン性樹脂及び／又は両イオン性樹脂を含み、該陽イオン性樹脂及び／又は両イオン性樹脂は、1級アミノ基及び2級アミノ基のうち少なくとも1つを側鎖に有するものを含み、該分散体の不揮発分の含有割合は、水溶性樹脂及び分散体の不揮発分合計重量に対して、50重量%以上である金属表面被覆剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水溶性樹脂の親水性コロイド溶液を含んでなる金属表面被覆剤であって、該親水性コロイド溶液は、分散体を含み、該分散体は、陽イオン性樹脂及び／又は両イオン性樹脂を含み、該陽イオン性樹脂及び／又は両イオン性樹脂は、1級アミノ基及び2級アミノ基のうち少なくとも1つを側鎖に有するものを含み、該分散体の不揮発分の含有割合は、水溶性樹脂及び分散体の不揮発分合計重量に対して、50重量%以上であることを特徴とする金属表面被覆剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属表面被覆剤に関する。

【0002】

【従来の技術】金属表面の被覆は、金属に様々な機能を付与する目的で、各種の処理や塗装により行われており、例えば、防錆処理による被膜を形成した後、各種の塗料による塗装等が行われている。これらの中で、防錆処理は、金属表面に耐食性を与え、また、各種の塗料により形成される塗膜を密着させるための塗装下地性等を与えるために行われるものであり、金属表面の保護や美装にとって不可欠である。

【0003】このような防錆処理は、通常、金属表面に酸化膜や無機塩の薄い膜を形成する化成処理をし、更に耐食性や塗装下地性を充分なものとするために表面被覆処理を施すことにより行われている。防錆処理における化成処理では、通常、クロメート系処理剤が用いられるため、化成処理時にクロムイオンが排出されないようにする必要から生産コストが上昇したり、金属製品から毒性が懸念されるクロムイオンが溶出することにより環境を汚染したりするおそれがあった。また、リン酸塩系処理剤等を用いる場合でも、化成処理工程において設備コストがかかることや、防錆処理工程として化成処理及び表面被覆処理の2つの工程を要することから、金属表面に対して簡易に耐食性や塗装下地性等を付与する工夫の余地があった。

【0004】特開昭58-177473号公報には、水分散性シリカ、トリ及び／又はジアルコキシシラン化合物の加水分解物、陽イオン性樹脂及び／又は両イオン性樹脂、並びに、リン酸化合物を含む金属表面処理用組成物が開示されている。この金属表面処理用組成物は、防錆処理において化成処理を不要とすることができ、防錆処理鋼板の生産コストの抑制や公害防止に有効なものである。しかしながら、より耐食性を向上させて防錆処理膜を薄膜化させることにより、防錆処理鋼板の電気溶接を可能としたり、加工性を向上させたりする工夫の余地があった。

【0005】特開平10-1782号公報には、窒素原子を分子内に1個以上有する有機高分子化合物とリン酸

化合物とを含有する水系の金属表面処理剤が開示されている。また、特開平10-1788号公報には、窒素原子を分子内に1個以上有する有機高分子化合物と酸化剤とを含有する水系の金属表面処理剤が開示されている。これらの金属表面処理剤は、金属表面をリン酸塩や酸化物被膜により保護して耐食性を発揮するものである。しかしながら、これらもまた、耐食性をより高めて防錆処理膜を薄膜化させる工夫の余地があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、被膜が密着性、耐食性等の基本性能に優れ、しかも、十分に薄膜化する金属表面被覆剤を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、水溶性樹脂の親水性コロイド溶液を含んでなる金属表面被覆剤であって、上記親水性コロイド溶液は、分散体を含み、上記分散体は、陽イオン性樹脂及び／又は両イオン性樹脂を含み、上記陽イオン性樹脂及び／又は両イオン性樹脂は、1級アミノ基及び2級アミノ基のうち少なくとも1つを側鎖に有するものを含み、上記分散体の不揮発分の含有割合は、水溶性樹脂及び分散体の不揮発分合計重量に対して、50重量%以上である金属表面被覆剤である。以下に本発明を詳述する。

【0008】本発明の金属表面被覆剤は、水溶性樹脂の親水性コロイド溶液を含んでなる。上記水溶性樹脂は、親水性コロイド溶液を形成することができる樹脂であれば特に限定されず、例えば、ポリエチレンイミンや、陽イオン性樹脂及び／又は両イオン性樹脂を好適に用いることができる。上記以外の親水性コロイド溶液（水溶性樹脂溶液）としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ゼラチン、カゼイン、アルブミン、デンプン、デキストリン、アルギン酸塩、アラビアゴム、ペクチン、トラガントゴム、グルテン、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、リン酸デンプン等が挙げられる。上記水溶性樹脂は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0009】上記水溶性樹脂の親水性コロイド溶液とは、水溶性樹脂が水系媒体中に溶けた分子コロイドを意味する。上記水系媒体は、水を主成分とする均一な媒体である。このような媒体としては特に限定されず、例えば、水や、水にアルコール等の親水性溶剤を含めたもの等が挙げられる。

【0010】上記分子コロイドを形成する水溶性樹脂の重量平均分子量(Mw)としては、水溶性樹脂が有する親水性や疎水性の官能基の種類やそれらの存在密度、主鎖構造等により適宜設定すればよく、特に限定されず、例えば、500~1000000であることが好ましい。500未満であると、形成した被膜の耐水性等が劣

るおそれがある。10000.00を超えると、水系媒体中で凝集するおそれがある。より好ましくは、5000~50000.00であり、更に好ましくは、10000~100000である。

【0011】上記親水性コロイド溶液は、分散体を含み、該分散体は、陽イオン性樹脂及び/又は両イオン性樹脂を含む。これにより、金属表面被覆剤により形成される被膜が各種の金属表面や塗膜に対して十分な密着性を有し、かつ、腐食性物質を十分に遮断して金属表面を保護する作用が向上することになり、金属表面に優れた耐食性を付与することができることになる。本明細書中において陽イオン性樹脂とは、分子中の主鎖又は側鎖に陽イオンを形成する基を有する樹脂を意味する。本明細書中では、分子中の主鎖又は側鎖に陽イオンを形成する原子を有する樹脂も含むこととする。また、両イオン性樹脂とは、分子中の主鎖又は側鎖に陽イオンを形成する基と陰イオンを形成する基とを有する樹脂を意味する。本明細書中では、分子中の主鎖又は側鎖に陽イオンを形成する原子を有する樹脂と、陰イオンを形成する原子を有する樹脂もまた含むこととする。

【0012】上記陽イオン性樹脂は、分子中の主鎖又は側鎖に陽イオンを形成する基として1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基、アミド基の陽イオン性窒素原子のうち少なくとも1つを有する樹脂等が挙げられる。また、上記両イオン性樹脂は、分子中の主鎖又は側鎖に陽イオン性窒素原子と陰イオンを形成する基としてカルボキシル基、スルホン酸基、硫酸基、リン酸基のうち少なくとも1つを有する樹脂が挙げられ、カルボキシル基を有する樹脂であることが好ましい。これらの樹脂としては特に限定されず、例えば、以下の(1)~(17)に示すもの等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0013】分子中の主に主鎖に陽イオンを形成する基として陽イオン性窒素原子を有する陽イオン性樹脂としては、例えば以下のものが挙げられる。

(1) ポリエチレンイミン、ポリプロピレンイミン、ポリアルキレンイミン等のポリアミン誘導体からなる陽イオン性樹脂。

(2) ポリカルボン酸とポリアミンとの縮合により生成するポリアミドポリアミン及びその誘導体からなる陽イオン性樹脂。

(3) エポキシ樹脂等のポリグリシジル化合物とアミン及び/又はポリアミンとの反応により得られるアミンエポキシ付加物及びその誘導体からなる陽イオン性樹脂。

(4) ウレタンプレポリマー等のポリイソシアネート化合物とアミン及び/又はポリアミンとの反応により得られる陽イオン性尿素系樹脂。

(5) クロロメチル基及び/又はヒドロキシメチル基を有する重合体とアミン及び/又はポリアミンとの反応により得られるアミノメチル基を有する陽イオン性樹脂。

(6) ポリハロアルカン、エピハロヒドリン及びポリエピハロヒドリンのうち少なくとも1種とアミン及び/又はポリアミンとの重縮合物からなる陽イオン性樹脂。

【0014】分子中の主に側鎖に陽イオンを形成する基として陽イオン性窒素原子を有する陽イオン性樹脂としては、例えば以下のものが挙げられる。

(7) ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート等のアミノエステル基を有するビニル化合物、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール及びそれらの塩類等の陽イオン性窒素原子を有する化合物のうち少なくとも1種の化合物から得られる重合体、並びに、これらの化合物と共重合可能な他の単量体とから得られる共重合体からなる陽イオン性樹脂。

(8) ビニルホルムアミド重合体の酸又は塩基性物質による加水分解物等の方法により得られるポリビニルアミン類からなる陽イオン性樹脂。

(9) アリルアミン又はジアリルアミン及びその塩類の陽イオン性窒素原子を有する化合物のうち少なくとも1種の化合物から得られる重合体、並びに、これらの化合物と共重合可能な他の単量体とから得られる共重合体からなる陽イオン性樹脂。

(10) (メタ)アクリル系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、アルキッド樹脂又はマレイン化ポリブタジエン等のカルボキシル基を有する樹脂の全てのカルボキシル基をエチレンイミン、プロピレンイミン、ヒドロキシエチルエチレンイミン及びヘキサメチレンジエチレンウレア等のアジリジン化合物並びにグリシジルアミン及びその塩等の塩基性窒素原子を有するアルキル化剤のうち少なくとも1種の化合物と反応させることによって得られる陽イオン性樹脂。

(11) (メタ)アクリル系樹脂等のグリシジル基を有する樹脂のグリシジル基を、アンモニア又はアミン化合物と反応させることによって得られる陽イオン性樹脂。

(12) (メタ)アクリル酸グリシジル等のグリシジル基を有する化合物のグリシジル基を、アンモニア又はアミン化合物と反応させた陽イオン性窒素原子を有する化合物から得られる重合体、並びに、これらの化合物と共重合可能な他の単量体とから得られる共重合体からなる陽イオン性樹脂。

【0015】上記分子中の主鎖又は側鎖に陰イオンを形成する基としてカルボキシル基を有する両イオン性樹脂としては、例えば以下のものが挙げられる。

(13) 上記陽イオン性樹脂にクロロ酢酸等を用いて陰イオン性基としてカルボキシル基を導入した両イオン性樹脂。

(14) (メタ)アクリル系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、アルキッド樹脂又はマレイン化ポリブタジエン等のカルボキシル基を有する樹脂の一部のカルボキシル基を、エチレンイミン、プロピレンイミン、ヒドロキシエチルエチレンイミン及びヘキサメチレンジ

エチレンウレア等のアジリジン化合物並びにグリシジルアミン及びその塩等の塩基性窒素原子を有するアルキル化剤のうち少なくとも1種の化合物と反応させることによって得られる両イオン性樹脂。

(15) (メタ)アクリル系樹脂等のカルボキシル基とグリシジル基を有する樹脂のグリシジル基を、アンモニア又はアミン化合物と反応させることによって得られる両イオン性樹脂。

(16) (メタ)アクリル酸グリシジル等のグリシジル基を有する化合物のグリシジル基を、アンモニア又はアミン化合物と反応させたものと、(メタ)アクリル酸、クロトン酸及びマレイン酸等のカルボキシル基を有する化合物から得られる重合体、並びに、これらの化合物と共重合可能な他の単量体とから得られる共重合体からなる両イオン性樹脂。

(17) 上記(7)、(9)又は(12)の陽イオン性窒素原子を有する化合物のうち少なくとも1種の化合物と、(メタ)アクリル酸、クロトン酸及びマレイン酸等のカルボキシル基を有する化合物のうち少なくとも1種の化合物との共重合体、並びに、これらの化合物と共重合可能な他の単量体とから得られる共重合体からなる両イオン性樹脂。尚、上記の分類は一例であって、もちろん主鎖、側鎖の両方に陽イオン性窒素原子を有する樹脂であってもよい。

【0016】上記陽イオン性樹脂及び上記両イオン性樹脂は、いずれも通常の方法によって合成することができる。また、陽イオン性窒素原子の一部又は全部を、塩酸、硝酸、ギ酸、酢酸等の有機酸及び/又は無機酸により中和して用いてもよく、両イオン性樹脂のカルボキシル基の一部又は全部を、アンモニア、アミン化合物、苛性ソーダ等の有機及び/又は無機塩基性化合物にて中和してもよい。

【0017】上記陽イオン性樹脂における陽イオン性窒素原子の存在量としては特に限定されず、例えば、コロイド滴定法、電導度滴定法等の測定法により測定した場合に、陽イオン性樹脂1g当たり0.1~24ミリモルであることが好ましい。また、上記両イオン性樹脂における陽イオン性窒素原子及び陰イオン性カルボキシル基の存在量としては特に限定されず、例えば、上記と同様の測定法により測定した場合に、両イオン性樹脂1g当たりそれぞれ0.01~20ミリモルであることが好ましい。陽イオン性窒素原子や陰イオン性カルボキシル基の存在量が上記の範囲をはずれると、各種の金属表面と塗膜とを十分に密着させることができなくなるおそれがある。

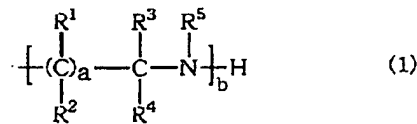
【0018】上記陽イオン性樹脂及び/又は両イオン性樹脂は、1級アミノ基及び2級アミノ基のうち少なくとも1つを側鎖に有するものを含む。これにより、陽イオン性樹脂は、1級アミノ基及び2級アミノ基のうち少なくとも1つを有し、両イオン性樹脂は、カルボキシル基

等と、1級アミノ基及び2級アミノ基のうち少なくとも1つを有することになり、1級アミノ基や2級アミノ基が3級アミノ基やアミド基よりも密着性に優れた作用を有することから、各種の金属表面や塗膜への密着性が優れたものとなる。

【0019】上記1級アミノ基及び上記2級アミノ基とは、例えば、下記一般式(1)；

【0020】

【化1】



【0021】(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は、同一若しくは異なって、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、アラルキル基又はアリール基を表す。 a は、0又は1の整数を表す。 b は、1以上の整数を表す。)で表される基等が挙げられる。上記1級アミノ基及び上記2級アミノ基が陽イオン性樹脂及び/又は両イオン性樹脂中に2つ以上存在する場合には、これらは同一であってもよく、異なってもよい。

【0022】上記一般式(1)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 が、アルキル基、アラルキル基又はアリール基を表す場合には、これらは炭素数が20以下であることが好ましい。より好ましくは、炭素数が10以下である。上記アルキル基及び上記アラルキル基は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよい。

【0023】上記一般式(1)中、アルキル基、アラルキル基又はアリール基が置換基を有する場合には、該置換基としては特に限定されず、例えば、シアノ基、ハロゲン原子、アミノ基、ヒドロキシル基、アルコキシル基、カルボアルコキシル基等が挙げられる。

【0024】上記アルコキシル基又は上記カルボアルコキシル基は、炭素数が20以下であることが好ましい。より好ましくは、炭素数が10以下である。また、これらは、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよい。

【0025】上記1級アミノ基及び2級アミノ基のうち少なくとも1つを側鎖に有する陽イオン性樹脂としては特に限定されず、例えば、上記例示のうち(1)、

(7)、(8)、(9)、(10)、(11)又は(12)に示した樹脂等の1級アミノ基及び2級アミノ基のうち少なくとも1つを側鎖に有する陽イオン性樹脂が挙げられる。上記ポリビニルアミン類やポリアリルアミン類及びこれらの塩は、炭素数1~4のアルキル基のモノ置換体又はジ置換体、該置換体の4級化物であってもよい。

【0026】上記ポリビニルアミン類及びその塩としては特に限定されず、例えば、ポリビニルアミン、ポリメ

タビニルアミン、ポリビニルアミン塩酸塩、ポリビニルエチルアミン塩酸塩、ポリメタビニルメチルアミン塩酸塩、ポリビニル-N-トリメチルアンモニウムブロミド等が挙げられる。

【0027】上記ポリアリルアミン類及びその塩としては特に限定されず、例えば、ポリアリルアミン、ポリアリルアミン塩酸塩、ポリアリルエチルアミン塩酸塩、ポリアリルジメチルエチルアンモニウム塩酸塩、ジアリルアミン塩酸塩重合体、ジアリルメチルアミン塩酸塩重合体、ジアリルジメチルアンモニウム塩酸塩重合体；これらの二酸化イオウ共重合体、アクリルアミド共重合体、ジアリルアミン塩酸塩誘導体共重合体等が挙げられる。

【0028】上記ポリビニルアミン類の調製方法としては特に限定されず、例えば、ポリビニルホルムアミドの酸又は塩基性物質による加水分解；ポリニトロエチレンやその誘導体の還元；ポリアクリルアミドのホフマン分解；N-ビニルフルイミドポリマーのアルカリ還元による方法等が挙げられる。また、上記ポリアリルアミン類の調製方法としては特に限定されず、例えば、ポリアリルアミン塩酸塩のアルカリ還元による方法等が挙げられる。

【0029】上記カルボキシル基を有する樹脂の全てのカルボキシル基を変性した樹脂において、カルボキシル基を有する樹脂は、少なくとも一種の不飽和カルボン酸を含む単量体成分を重合して得た重合体であることが好ましい。上記不飽和カルボン酸としては特に限定されず、例えば、(メタ)アクリル酸、ケイ皮酸、クロトン酸等の不飽和モノカルボン酸；マレイン酸、イタコン酸、フマル酸等の不飽和ジカルボン酸やそのモノエステル類等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0030】上記単量体成分は、必要に応じて、不飽和カルボン酸の他に、不飽和カルボン酸と共重合可能で、かつ、カルボキシル基と反応しない不飽和単量体を使用することができる。

【0031】上記不飽和単量体としては特に限定されず、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル等の(メタ)アクリル酸エステル類；(メタ)アクリロニトリル等の不飽和ニトリル類；(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド等の不飽和アミド類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；エチレン、プロピレン等の α -オレフィン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル等のハロゲン化 α 、 β -不飽和モノマー類；スチレン、 α -メチルスチレン等の α 、 β -不飽和芳香族モノマー類等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0032】上記カルボキシル基を有する重合体の重合

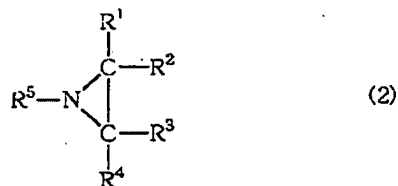
方法としては、公知の重合法を用いることができ、特に限定されず、例えば、バルク重合法、溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法等により行うことができる。この場合、必要に応じて、メルカプタン化合物等の連鎖移動剤を用いて重合度の制御を行うことができる。上記カルボキシル基を有する重合体の形態としては特に限定されず、例えば、水溶性、水希釈性、水分散性、非水分散性、溶剤溶解性等であることが挙げられる。上記カルボキシル基を有する重合体は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0033】上記カルボキシル基を有する樹脂の全てのカルボキシル基を変性した樹脂において、カルボキシル基を1級及び/又は2級アミノ基に変性する方法としては特に限定されず、例えば、アルキレンイミンを用いる方法；ポリオキシアルキレンポリアミン等のポリアミンを用いる方法等が挙げられる。これらの中でも、特にアルキレンイミンを用いて開環付加させる方法が好ましい。

【0034】上記アルキレンイミンとしては特に限定されず、例えば、下記一般式(2)で表される化合物等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0035】

【化2】



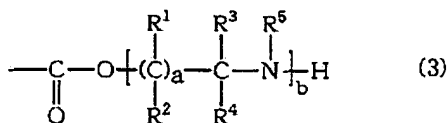
【0036】上記一般式(2)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は、上記と同じである。このようなアルキレンイミンとしては特に限定されず、例えば、エチレンイミン、1,2-プロピレンイミン、1,2-ドデシレンイミン、1,1-ジメチルエチレンイミン、フェニルエチレンイミン、ベンジルエチレンイミン、ヒドロキシエチルエチレンイミン、アミノエチルエチレンイミン、2-メチルプロピレンイミン、3-クロロプロピルエチレンイミン、メトキシエチルエチレンイミン、ドデシルアジリジニルフォルメイト、N-エチルエチレンイミン、N-(2-アミノエチル)エチレンイミン、N-(フェネチル)エチレンイミン、N-(2-ヒドロキシエチル)エチレンイミン、N-(シアノエチル)エチレンイミン、N-フェニルエチレンイミン、N-(p-クロロフェニル)エチレンイミン等が挙げられる。これらの中でも、エチレンイミンや1,2-プロピレンイミンが工業的に入手しやすく好適である。

【0037】上記アルキレンイミンを用いる方法において、アルキレンイミンによりカルボキシル基を有する重合体におけるカルボキシル基を全て変性すると、-CO

〇-基に1級及び/又は2級アミノ基が結合した下記一般式(3)で表される基を有する重合体が得られる。

【0038】

【化3】



【0039】上記一般式(3)中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、a及びbは、上記と同じである。重合体中の不飽和カルボン酸量と重合体中のカルボン酸の変性に用いられるアルキレンイミンの量は、変性後の陽イオン性樹脂における陽イオン性窒素原子の存在量が上記陽イオン性樹脂における陽イオン性窒素原子の好ましい存在量の範囲となれば特に限定されない。

【0040】上記アルキレンイミンを用いる方法において、アルキレンイミンによって変性されるカルボキシル基は、重合体中の不飽和カルボン酸量として、1~30重量%であることが好ましい。1重量%未満であると、金属表面被覆剤により形成される被膜の密着性が充分でなくなるおそれがある。30重量%を超えると、被膜の耐水性等の基本性能が低下するおそれがある。より好ましくは、1~15重量%である。上記アルキレンイミンを用いる方法において、変性に用いられるアルキレンイミンの量は、重合体中の不飽和カルボン酸量と当モル量以上であれば特に限定されず、重合体中の不飽和カルボン酸量に対して当モル量~10倍モル量が好ましい。10倍モル量を超えると、金属表面被覆剤により形成される被膜の耐水性が充分でなくなるおそれがある。より好ましくは当モル量~5倍モル量である。上記アルキレンイミンを用いる方法において、カルボキシル基を有する樹脂の全てのカルボキシル基を変性する場合には、例えば、トルエンやキシレン等の極性の低い反応溶媒を用いる等の適当な条件を採用することによりカルボキシル基を有する樹脂の全てのカルボキシル基をアルキレンイミンによって変性した樹脂が得られる。

【0041】上記1級アミノ基及び2級アミノ基のうち少なくとも1つを側鎖に有する両イオン性樹脂としては特に限定されず、例えば、上記例示のうち(7)、

(8)、(9)、(10)、(11)又は(12)に示した樹脂等に(13)に示した方法によりカルボキシル基を導入した樹脂や、(14)、(15)、(16)又は(17)の1級アミノ基及び2級アミノ基のうち少なくとも1つを側鎖に有する両イオン性樹脂が挙げられる。上記陽イオン性樹脂にクロロ酢酸等を用いて陰イオン性基としてカルボキシル基を導入する方法は工程が煩雑であること、上記陽イオン性窒素原子を有する化合物とカルボキシル基を有する化合物との反応によって共重合体を得る方法は、例えば、アリルアミンと不飽和カル

ボン酸とが低重合性であることや(メタ)アクリル酸アミノエチルが不安定な単量体であるために特別な配慮が必要であること、上記カルボキシル基を有する樹脂の一部のカルボキシル基を変性する方法が最も容易であること等から、カルボキシル基を有する樹脂の一部のカルボキシル基を変性する方法が好ましい。上記カルボキシル基を有する樹脂の一部のカルボキシル基を変性した樹脂において、カルボキシル基を有する樹脂は、少なくとも一種の不飽和カルボン酸を含む単量体成分を重合して得た重合体であることが好ましい。上記不飽和カルボン酸としては特に限定されず、例えば、(メタ)アクリル酸、ケイ皮酸、クロトン酸等の不飽和モノカルボン酸；マレイン酸、イタコン酸、フマル酸等の不飽和ジカルボン酸やそのモノエステル類等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0042】上記単量体成分は、必要に応じて、不飽和カルボン酸の他に、不飽和カルボン酸と共重合可能で、かつ、カルボキシル基と反応しない不飽和単量体を使用することができる。

【0043】上記不飽和単量体としては特に限定されず、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル等の(メタ)アクリル酸エステル類；(メタ)アクリロニトリル等の不飽和ニトリル類；(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド等の不飽和アミド類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；エチレン、プロピレン等のα-オレフィン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル等のハロゲン化α、β-不飽和モノマー類；スチレン、α-メチルスチレン等のα、β-不飽和芳香族モノマー類等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0044】上記カルボキシル基を有する重合体の重合方法としては、公知の重合法を用いることができ、特に限定されず、例えば、バルク重合法、溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法等により行うことができる。この場合、必要に応じて、メルカプタン化合物等の連鎖移動剤を用いて重合度の制御を行うことができる。上記カルボキシル基を有する重合体の形態としては特に限定されず、例えば、水溶性、水希釈性、水分散性、非水分散性、溶剤溶解性等であることが挙げられる。上記カルボキシル基を有する重合体は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0045】上記カルボキシル基を有する樹脂の一部のカルボキシル基を変性した樹脂において、カルボキシル基を1級及び/又は2級アミノ基に変性する方法としては特に限定されず、例えば、アルキレンイミンを用いる方法；ポリオキシアルキレンポリアミン等のポリアミンを用いる方法等が挙げられる。これらの中でも、特にア

ルキレンイミンを用いて開環付加させる方法が好ましい。

【0046】上記アルキレンイミンとしては特に限定されず、例えば、上記一般式(2)で表される化合物等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0047】上記アルキレンイミンを用いる方法において、アルキレンイミンによりカルボキシル基を有する重合体におけるカルボキシル基を全て変性すると、 $-COO-$ 基に1級及び/又は2級アミノ基が結合した上記一般式(3)で表される基を有する重合体が得られる。

【0048】重合体中の不飽和カルボン酸量と重合体中のカルボン酸の変性に用いられるアルキレンイミンの量は、変性後の両イオン性樹脂における陽イオン性窒素原子の存在量が上記両イオン性樹脂における陽イオン性窒素原子の好ましい存在量の範囲となれば特に限定されない。

【0049】上記アルキレンイミンを用いる方法において、アルキレンイミンによって変性されるカルボキシル基は、重合体中の不飽和カルボン酸量として、1~30重量%であることが好ましい。1重量%未満であると、金属表面被覆剤により形成される被膜の密着性が充分でなくなるおそれがある。30重量%を超えると、被膜の耐水性等の基本性能が低下するおそれがある。より好ましくは、1~15重量%である。上記アルキレンイミンを用いる方法において、変性に用いられるアルキレンイミンの量は、重合体中の不飽和カルボン酸量と0.1倍モル量~当モル量未満であれば特に限定されないが、例えば、水等の極性の高い反応溶媒を用いる等の適当な条件を採用することにより、重合体中の不飽和カルボン酸量と当モル量以上であってもカルボキシル基を有する樹脂の一部のカルボキシル基をアルキレンイミンによって変性した樹脂が得られる。このため、上記アルキレンイミンを用いる方法において、変性に用いられるアルキレンイミンの量は、重合体中の不飽和カルボン酸量に対して0.1倍モル量~10倍モル量が好ましい。0.1倍モル量未満では、導入される陽イオン性窒素原子量が少なく金属に対する密着性が充分でなくなるおそれがあり、10倍モル量を超えると、金属表面被覆剤により形成される被膜の耐水性が充分でなくなるおそれがある。より好ましくは、0.5倍モル量~5倍モル量である。

【0050】上記陽イオン性及び両イオン性樹脂はまた、それにより形成される被膜の性能が優れたものになることから、主鎖構造に炭素-炭素結合、アミド結合、ウレタン結合、アミンエポキシ結合を有するものが好ましい。これにより、被膜の耐水性等の基本的な性能が優れたものとなる。

【0051】上記陽イオン性及び両イオン性樹脂は更に、重量平均分子量(Mw)が10000~10000000であることが好ましい。10000未満である

と、被覆膜の柔軟性、耐食性等の基本的な塗膜性能が劣るおそれがあり、10000000を超えると、分散体が調整しにくくなるおそれがある。より好ましくは、50000~10000000であり、更に好ましくは、1000000~5000000である。

【0052】本発明の金属表面被覆剤において、陽イオン性樹脂及び/又は両イオン性樹脂の含有割合としては特に限定されず、例えば、金属表面被覆剤100gあたり、樹脂不揮発分として5~600gであることが好ましい。5g未満であると、金属表面との密着性が充分でなくなるおそれがあり、600gを超えると、被膜の膜厚が厚くなり過ぎて防錆処理鋼板の電気溶接や加工性等が劣るおそれがある。より好ましくは、10~400gである。即ち、金属表面被覆剤100重量%に対して本発明における陽イオン性樹脂及び/又は両イオン性樹脂の重合体成分(不揮発分)の好ましい含有量が、0.5~60重量%である。より好ましくは、1~40重量%である。また、陽イオン性樹脂及び/又は両イオン性樹脂の含有割合としては、水溶性樹脂及び分散体の不揮発分合計重量に対して、50重量%以上であることが好ましい。これにより、水溶性樹脂として陽イオン性樹脂及び/又は両イオン性樹脂を含むものを用いる場合、水溶性樹脂の耐水性、耐溶剤性を分散体が充分に向上させることから、金属への密着性に優れ、耐食性に優れるという陽イオン性樹脂及び/又は両イオン性樹脂を含む水溶性樹脂が有する特性を充分に発揮させることができることになる。より好ましくは、70重量%以上である。

【0053】上記親水性コロイド溶液において、分散体と水溶性樹脂とを合わせた陽イオン性樹脂及び/又は両イオン性樹脂のうち、1級アミノ基及び2級アミノ基のうち少なくとも1つを側鎖に有するものの含有割合としては特に限定されず、例えば、陽イオン性樹脂及び/又は両イオン性樹脂の不揮発分全量に対して、1級アミノ基及び2級アミノ基のうち少なくとも1つを側鎖に有する陽イオン性樹脂及び/又は両イオン性樹脂の不揮発分が30~100重量%であることが好ましい。30重量%未満では、1級アミノ基及び2級アミノ基のうち少なくとも1つを側鎖に有する陽イオン性樹脂及び/又は両イオン性樹脂の作用が充分に発揮されないおそれがある。より好ましくは、50~100重量%であり、更に好ましくは、60~100重量%であり、最も好ましくは、70~100重量%である。

【0054】本発明における親水性コロイド溶液において、陽イオン性樹脂及び/又は両イオン性樹脂を含む分散体は、陽イオン性樹脂及び/又は両イオン性樹脂以外の成分を含んでいてもよい。上記親水性コロイド溶液における分散体の形態としては特に限定されず、例えば、エマルジョン、サスペンション等のいずれであってもよい。また、分散体の平均粒子径としては特に限定されず、例えば、10nm~1 μ mであることが好ましい。

10nm未満であると、親水性コロイド溶液中で凝集するおそれがあることから、安定的に存在する分散体とすることが困難となるおそれがあり、1 μ mを超えると、被膜の膜厚が厚くなり過ぎるおそれがある。より好ましくは、10~500nmであり、更に好ましくは、30~300nmである。

【0055】上記分散体の平均粒子径の測定は、例えば、大塚電子社製のダイナミック光散乱光度計「DLS-700」（商品名）等を用いて、動的光散乱法測定により行うことができる。上記測定条件の一例を下記に記載する。

クロック周期：20 μ sec

CORRE. CHANNEL：256

角度：90°

積算回数：100

測定温度：25℃

TEMP MODE：WATER

これにより得られたデータの解析を修正Maquart法により行うことで、分散体の平均粒子径を求めることができる。

【0056】本発明の金属表面被覆剤においては、分散体の不揮発分の含有割合が、水溶性樹脂及び分散体の不揮発分合計重量に対して、50重量%以上である。これにより、化成処理を施すことなく、金属基材に対してノックロムの防錆処理を行うことができ、かつ、従来の防錆処理と同等以上の耐食性と塗装下地性とを付与することができ、また、1 μ m以下の膜厚であっても、被膜が十分な耐食性等の基本性能を有するものとなる。より好ましくは、70重量%以上である。

【0057】本発明が上記効果を奏する理由は必ずしも定かではないが、例えば、(1)金属表面被覆剤により形成される被膜において、分子コロイドを形成していた水溶性樹脂が陽イオン性樹脂及び/又は両イオン性樹脂の分散体どうしの間隙に充填されて、分散体どうしの融着や水溶性樹脂と分散体との融着が起こることにより、陽イオン性樹脂及び/又は両イオン性樹脂が隙間なく充分に、かつ、均一に被膜中に充填されて被膜の緻密性が特段に向上して、陽イオン性樹脂及び/又は両イオン性樹脂が有する腐食性物質を充分に遮断して金属表面を保護する作用が向上するとともに、各種の金属表面や塗膜に対する密着性が向上することになること、(2)被膜の平均膜厚を1 μ m以下としても、金属表面が陽イオン性樹脂及び/又は両イオン性樹脂と水溶性樹脂とによって充分な緻密性をもって被覆されることから上記(1)の作用が充分に発揮されることになること、(3)陽イオン性樹脂及び/又は両イオン性樹脂が1級アミノ基及び2級アミノ基のうち少なくとも1つを側鎖に有するものを含むことによって、陽イオン性樹脂及び/又は両イオン性樹脂の有する作用が充分となること等により、各種の金属表面や塗膜に対する被膜の密着性や、腐食性物

質を遮断して金属表面を保護する作用が、1 μ m以下のノックロムの防錆処理を行ったとしても充分なものとなるためと考えられる。

【0058】上記分散体の不揮発分の含有割合が、水溶性樹脂及び分散体の不揮発分合計重量に対して、50重量%未満であると、化成処理を施すことなく金属基材に対してノックロムの防錆処理を行った場合に、金属表面被覆剤により形成される被膜において、水溶性樹脂が分散体どうしの間隙に充分に充填されない箇所が生じて緻密性が充分でなくなるため、被膜欠陥を生じるおそれがあり、十分な耐食性と塗装下地性とを付与することができないこととなる。

【0059】上記陽イオン性樹脂及び/又は両イオン性樹脂の分散体を含む親水性コロイド溶液を調製する方法としては特に限定されず、例えば、水系媒体中で乳化重合や懸濁重合等を行うことにより陽イオン性樹脂及び/又は両イオン性樹脂を重合して水系分散液を調製し、次いで、該水系分散液と親水性コロイド溶液とを混合するか、又は、該水系分散液中に水溶性樹脂を溶解して調製する方法（調製方法1）；親水性コロイド溶液中で乳化重合や懸濁重合等を行うことにより陽イオン性樹脂及び/又は両イオン性樹脂を重合して調製する方法（調製方法2）；陽イオン性樹脂及び/又は両イオン性樹脂を水系媒体中に機械的に分散させて水系分散液を調製し、次いで、該水系分散液と親水性コロイド溶液とを混合するか、又は、該水系分散液中に水溶性樹脂を溶解して調製する方法（調製方法3）；陽イオン性樹脂及び/又は両イオン性樹脂を親水性コロイド溶液中に機械的に分散させて調製する方法（調製方法4）等が挙げられる。これらの中でも、分散体の粒子径が均一となることから、調製方法1及び2により行うことが好ましい。

【0060】上記分散体の粒子径の調整は、調製方法1及び2においては、単量体、重合開始剤、界面活性剤、乳化剤、分散剤等の種類や使用量；重合温度、重合時間、滴下条件等の重合条件等を適宜設定することにより行うことができる。また、調製方法3及び4においては、ホモキサー等の分散機による攪拌速度や攪拌時間等を適宜設定することにより行うことができる。更に、これらの調整方法を組み合わせて行ってもよい。上記単量体、重合開始剤、界面活性剤、乳化剤、分散剤等としては、例えば、エマルションやサスペンションを調製するために用いることができるもの等であれば特に限定されない。

【0061】本発明の金属表面被覆剤はまた、親水性コロイド溶液中や分散体中に、リン酸化合物；有機イオウ化合物；多官能架橋剤；水分散性シリカ、並びに、トリ及び/若しくはジアルコキシシラン化合物又はその加水分解物のうち少なくとも1つを含んでもよい。これらの化合物を含むことにより、金属表面被覆剤により形成される被膜がより優れた耐食性等の性能を金属表面に付与

することができることになる。

【0062】上記リン酸化合物としては特に限定されず、例えば、オルトリン酸、ピロリン酸、ポリリン酸、メタリン酸、フィチン酸；モリブデン酸やタングステン酸とリン原子とにより形成されるヘテロポリ酸等が挙げられる。また、リン酸ナトリウム、リン酸一水素ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸一水素カリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸一水素マグネシウム、リン酸一水素亜鉛等のリン酸の金属塩；リン酸アンモニウム、リン酸一水素アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム等のリン酸のアンモニウム塩；リン酸ヒドラジニウム等のリン酸のアミン塩；リン酸エチル等のリン酸エステル等も挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0063】上記リン酸化合物の含有割合としては特に限定されず、例えば、陽イオン性樹脂及び／又は両イオン性樹脂の有する陽イオン性窒素原子の一部又は全部を塩とするためや、後述するアルコキシシラン化合物の加水分解物を得るために用いられるリン酸等の金属表面被覆剤に含まれるすべてのリン酸化合物を含めて、水溶性樹脂及び分散体の不揮発分合計100重量部に対して、0.5～50重量部であることが好ましい。0.5重量部未満であると、リン酸化合物の有する作用が十分に発揮できなくなるおそれがある。50重量部を超えると、被膜の耐水性、耐アルカリ性が充分でなくなるおそれがあり、また、塗膜との密着性が劣るおそれがある。より好ましくは、1～40重量部である。更に、本発明の金属表面被覆剤における上記リン酸化合物の含有割合としては特に限定されず、例えば、金属表面被覆剤1000gあたり、0.1～300gであることが好ましい。0.1g未満であると、リン酸化合物の有する作用が十分に発揮できなくなるおそれがある。300gを超えると、被膜の耐水性、耐アルカリ性が充分でなくなるおそれがあり、また、塗膜との密着性が劣るおそれがある。より好ましくは、0.6～160gである。

【0064】上記有機イオウ化合物は、活性イオウを発生させる作用や、有機イオウ化合物中のイオウ原子が金属原子と共有結合を形成する作用を有する化合物である。上記活性イオウとは、金属原子と共有結合を形成することができるイオウ原子や、このようなイオウ原子を有する金属硫化物を意味する。

【0065】上記有機イオウ化合物を含むことにより、活性イオウを発生させて、金属原子とイオウ原子とが繰り返し共有結合で結合した被覆層を金属表面に形成させることができる。また、有機イオウ化合物におけるイオウ原子と金属表面における金属原子とが共有結合で結合された被覆層を形成させることができる。

【0066】上記金属原子とイオウ原子とが繰り返し共有結合で結合した被覆層としては、例えば、 $-(M_p-S_q)-$ で表される繰り返し単位により形成される被覆

層等が挙げられる。上記繰り返し単位において、Mは、金属原子を表す。また、p及びqは、整数を表し、各繰り返し単位で同一であっても異なってもよい。

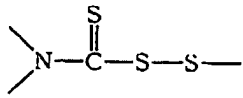
【0067】上記活性イオウを有機イオウ化合物より発生させたり、有機イオウ化合物におけるイオウ原子と金属表面における金属原子とを共有結合で結合させたりするには、例えば、熱エネルギーを与えたり、紫外線、電子線等の活性エネルギー線等を照射したりすることにより行うことができる。

【0068】上記有機イオウ化合物は、上述した作用を有する化合物であれば特に限定されず、例えば、チウラム類、ジチオカルバミン酸金属塩類、キサントゲン酸類、キサントゲン酸金属塩類、ジチオモルフォリン類、チアゾール類及びチオ尿素類縁体からなる群より選択される少なくとも1種の化合物であることが好ましい。これらはそれぞれ単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中で、チウラム類、ジチオカルバミン酸金属塩類、キサントゲン酸類、キサントゲン酸金属塩類、ジチオモルフォリン類及びチアゾール類は、主に、活性イオウを発生させる作用を有する化合物であり、例えば、それぞれ下記式(4-a)～(9-a)で表される化学構造を有する化合物が挙げられる。また、チオ尿素類縁体は、主に、有機イオウ化合物中のイオウ原子が金属原子と共有結合を形成する作用を有する化合物である。

【0069】上記有機イオウ化合物におけるチウラム類、ジチオカルバミン酸金属塩類、キサントゲン酸類、キサントゲン酸金属塩類、ジチオモルフォリン類、チアゾール類及びチオ尿素類縁体としては、例えば、下記一般式(4-b)～(10)で表される化合物等が挙げられる。

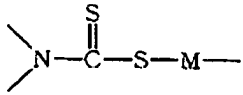
【0070】

【化4】

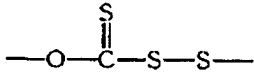


(4-a)

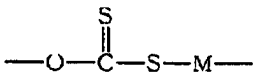
【0071】
【化5】



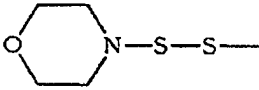
(5-a)



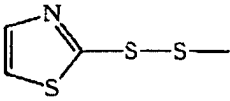
(6-a)



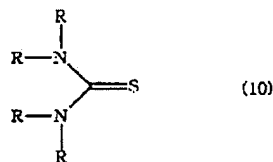
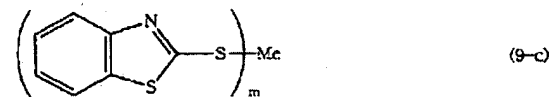
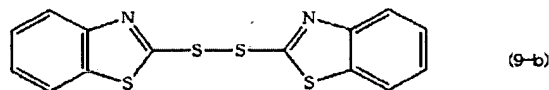
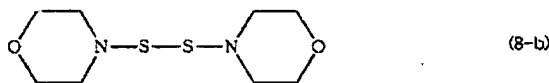
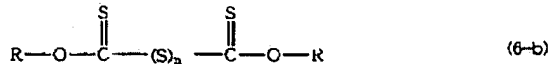
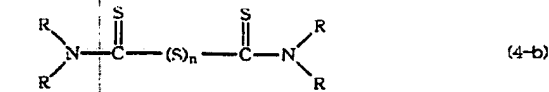
(7-a)



(8-a)



(9-a)



【0072】上記式中、Mは、金属原子を表す。上記一般式中、Rは、同一若しくは異なって、水素原子、炭素数1~20の置換基を有してもよい直鎖若しくは分岐状のアルキル基、炭素数6~20の置換基を有してもよいアリール基、又は、炭素数7~20の置換基を有してもよいアラルキル基を表す。同じ窒素原子に結合しているRがともに水素原子でない場合には、2つのRは、互いに結合していてもよい。nは、2~20の整数を表す。Meは、1~4価の金属原子を表す。mは、1~4の整数を表す。また、金属塩の形態だけでなく、ピペリジン塩やピペリコン塩となってもよい。上記置換基としては特に限定されず、例えば、炭素数1~10のアルキル基を有するアミノ基等が挙げられる。

【0073】上記1~4価の金属原子としては特に限定されず、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、鉄、ニッケル、銅、亜鉛、アルミニウム、テルル等の金属原子が挙げられる。これらの中でも、亜鉛原子であることが好ましい。

【0074】上記有機イオウ化合物の中でも、活性イオウをより多く発生させたり、有機イオウ化合物中のイオウ原子が金属原子とより多くの共有結合を形成したりすることができることから、イオウ原子の含有割合が多いものが好ましい。また、金属表面被覆剤中に添加しやすく分散させやすいことから、油状又は液状物であることが好ましい。このような有機イオウ化合物としては、例えば、上記一般式で表される化合物では、イオウ原子の含有割合が多いものとして、上記Rの炭素数が8以下であるもの等が挙げられ、油状又は液状物として、上記Rの炭素数が3以上であるもの等が挙げられる。

【0075】上記有機イオウ化合物の含有割合としては特に限定されず、例えば、水溶性樹脂及び分散体の不揮発分合計100重量部に対して、1~50重量部であることが好ましい。1重量部未満であると、有機イオウ化合物の有する作用が発揮されないおそれがあり、50重量部を超えると、金属表面被覆剤により得られる被膜の耐水性等が充分でなくなるおそれがある。より好ましく

は、1~40重量部である。更に、本発明の金属表面被覆剤における上記有機イオウ化合物の含有割合としては特に限定されず、例えば、金属表面被覆剤1000gあたり、2.5~300gであることが好ましい。2.5g未満であると、有機イオウ化合物の有する作用が発揮されないおそれがあり、300gを超えると、被膜の耐水性等の基本的な性能が充分でなくなるおそれがある。より好ましくは、5~200gである。即ち、金属表面被覆剤100重量%に対して、水溶性樹脂及び分散体の重合体成分(不揮発分)の合計の好ましい含有量は、0.5~60重量%である。より好ましくは、1~40重量%である。更に有機イオウ化合物の好ましい含有量は、0.25~30重量%である。より好ましくは、0.5~20重量%である。

【0076】上記多官能架橋剤は、水溶性樹脂並びに陽イオン性樹脂及び/若しくは両イオン性樹脂を架橋することができるものであれば特に限定されず、例えば、アルデヒド基、ケトン基、アルキルハライド基、イソシアネート基、チオイソシアネート基、ブロックイソシアネート基、活性二重結合基、エポキシ基、カルボキシル基、無水酸基、活性エステル基、オキサゾリン基、水酸基、アジリニル基等のうち1種又は2種以上の官能基を2つ以上有する化合物又は重合体が挙げられる。このような化合物又は重合体としては、例えば、多官能イソシアネート、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、オキサゾリン樹脂等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0077】上記多官能架橋剤の含有割合としては特に限定されず、例えば、水溶性樹脂及び分散体の不揮発分合計100重量部に対して、0.5~30重量部であることが好ましい。0.5重量部未満であると、多官能架橋剤の有する作用が充分に発揮できなくなるおそれがある。30重量部を超えると、金属表面被覆剤により形成される被膜における金属表面や塗膜との密着性が劣るおそれがあり、また、被膜の基本性能が低下するおそれがある。より好ましくは、1~20重量部である。更に、本発明の金属表面被覆剤における上記多官能架橋剤の含有割合としては特に限定されず、例えば、金属表面被覆剤1000gあたり、0.1~300gであることが好ましい。0.1g未満であると多官能架橋剤の有する作用が充分に発揮できなくなるおそれがある。300gを超えると、金属表面被覆剤により形成される被膜における金属表面や塗膜との密着性が劣るおそれがあり、また、被膜の基本性能が低下するおそれがある。より好ましくは、1~200gである。

【0078】上記水分散性シリカとは、ケイ酸の縮合体であるコロイダルシリカとして一般的に総称されるものを意味する。上記水分散性シリカとしては特に限定されず、例えば、粒子径が5~100 μ mであるものが好ましい。このようなものとしては、市販品を用いることが

でき、例えば、スノーテックスO、スノーテックスN、スノーテックスNC S、スノーテックス20、スノーテックスC(いずれも商品名、日産化学社製)、Cataloid SN、Cataloid Si-500(いずれも商品名、触媒化成工業社製)等が挙げられる。また、表面処理されたものとして、例えば、アルミン酸で処理されたCataloid SA(商品名、触媒化成工業社製)、も用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0079】上記水分散性シリカを金属表面被覆剤中に含有させる態様としては特に限定されず、例えば、そのままの形態で金属表面被覆剤中に含有させることができるが、分散性を向上させるために、陽イオン性樹脂及び/又は両イオン性樹脂や第4級アンモニウム塩等のアミン類であらかじめ表面処理をしたり、エチレンイミン等のアジリジン誘導体を表面上にグラフトさせたりして金属表面被覆剤中に含有させることが好ましい。

【0080】上記水分散性シリカの含有割合としては特に限定されず、例えば、水溶性樹脂及び分散体の不揮発分合計100重量部に対して、5~30重量部であることが好ましい。5重量部未満であると、水分散性シリカの有する作用が充分に発揮できなくなるおそれがあり、30重量部を超えると、被膜の膜厚が厚くなり過ぎて防錆処理鋼板の電気溶接や加工性等が劣るおそれがある。より好ましくは、5~25重量部である。更に本発明の金属表面被覆剤における上記水分散性シリカの含有割合としては特に限定されず、例えば、金属表面被覆剤1000gあたり、0.5~180gであることが好ましい。0.5g未満であると、水分散性シリカの有する作用が充分に発揮できなくなるおそれがあり、180gを超えると、被膜の膜厚が厚くなり過ぎて防錆処理鋼板の電気溶接や加工性等が劣るおそれがある。より好ましくは、1.5~100gである。

【0081】上記トリ及び/若しくはジアルコキシシラン化合物又はその加水分解物としては特に限定されず、例えば、トリ及び/又はジアルコキシシラン化合物を、酸により加水分解を行って得られるものを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0082】上記トリ及び/又はジアルコキシシラン化合物とは、ケイ素原子に対して1個又は2個の有機基と、3個又は2個のアルコキシ基とが結合したシラン化合物を意味する。このようなシラン化合物としては特に限定されず、以下に示すもの等が挙げられる。

【0083】上記ケイ素原子に対して1個の有機基と、3個又は2個のアルコキシ基とが結合したシラン化合物としては、例えば、メチルトリエトキシシラン等のアルキル基を有するシラン化合物; ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン(β -メトキシエトキシ)シラン等のビニル基を有するシラン化合物; α -メタアクリ

ロキシプロピルトリメトキシシラン等のメタクリロイル基を有するシラン化合物； β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）-エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のエポキシ環を有するシラン化合物； γ -クロロプロピルトリメトキシシラン等のハロゲン原子を有するシラン化合物； γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン等のメルカプト基を有するシラン化合物； γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-（ β -アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -（3-アミノエチル）-アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のアミノ基を有するシラン化合物等が挙げられる。

【0084】上記ケイ素原子に対して2個の有機基と、3個又は2個のアルコキシ基とが結合したシラン化合物としては、例えば、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。上記トリ及び／又はジアルコキシシラン化合物の中でも、陽イオン性樹脂及び／又は両イオン性樹脂との混和性や分散安定性等が優れることから、アミノ基を有するものが好ましい。

【0085】上記トリ及び／又はジアルコキシシラン化合物の加水分解に用いる酸としては特に限定されず、例えば、塩酸、リン酸、硫酸等の鉱酸；ギ酸、酢酸、乳酸等の有機酸等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0086】上記加水分解の方法としては、通常の加水分解方法を用いることができ、特に限定されず、例えば、トリ及び／又はジアルコキシシラン化合物を単独で加水分解してもよく、水分散性シリカや陽イオン性樹脂及び／又は両イオン性樹脂の共存下で加水分解してもよい。これらの方法の中でも、水分散性シリカの共存下で加水分解すると、トリ及び／又はジアルコキシシラン化合物と水分散性シリカとで反応が起こって水分散性シリカが表面処理され、両者を一体化して分散させることができるため好ましい。上記加水分解により、トリ及び／又はジアルコキシシラン化合物の50重量%以上を加水分解物として金属表面被覆剤中に分散させることが好ましい。より好ましくは、完全に加水分解物として分散させることである。

【0087】上記加水分解により、有機基を有するケイ酸やポリケイ酸誘導体が生成し、アルコールが副生することになる。本発明の金属表面被覆剤には、このように生成した加水分解物をそのまま用いてもよく、減圧留去等の方法によりアルコールの一部又は全部を除去してから用いてもよい。

【0088】上記トリ及び／若しくはジアルコキシシラン化合物又はその加水分解物の含有割合としては特に限

定されず、例えば、水溶性樹脂及び分散体の不揮発分合計100重量部に対して、 SiO_2 に換算して5~30重量部であることが好ましい。5重量部未満であると、トリ及び／若しくはジアルコキシシラン化合物又はその加水分解物の有する作用が十分に発揮できなくなるおそれがある。30重量部を超えると、被膜の膜厚が厚くなり過ぎて防錆処理鋼板の電気溶接や加工性等が劣るおそれがあり、また、金属表面被覆剤の安定性が悪くなるおそれがある。より好ましくは、10~25重量部である。更に、本発明の金属表面被覆剤における上記トリ及び／若しくはジアルコキシシラン化合物又はその加水分解物の含有割合としては特に限定されず、例えば、金属表面被覆剤1000gあたり、0.5~180gであることが好ましい。0.5g未満であるとトリ及び／若しくはジアルコキシシラン化合物又はその加水分解物の有する作用が十分に発揮できなくなるおそれがある。180gを超えると、被膜の膜厚が厚くなり過ぎて防錆処理鋼板の電気溶接や加工性等が劣るおそれがあり、また、金属表面被覆剤の安定性が悪くなるおそれがある。より好ましくは、3~100gである。

【0089】本発明の金属表面被覆剤は、更に必要に応じて、無機顔料や有機顔料等の充填剤；防錆剤等の添加剤等を含してもよい。これらの充填剤や添加剤等はそれぞれ単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機顔料としては、水不溶性又は水分散性のいずれのものを用いてもよく、特に限定されず、例えば、微粉末状シリカ、タルク、ケイソウ土、炭酸カルシウム、クレー、二酸化チタン、アルミニウムシリケート、アルミナゾル、マグネシアゾル、チタニアゾル、ジルコニアゾル等が挙げられる。

【0090】上記無機顔料の含有割合としては特に限定されず、例えば、水溶性樹脂及び分散体の不揮発分合計100重量部に対して、100重量部以下であることが望ましい。より好ましくは、50重量部以下である。100重量部を超えると、被膜の膜厚が厚くなり過ぎて防錆処理鋼板の電気溶接や加工性等が劣るおそれがある。

【0091】上記有機顔料としては特に限定されず、例えば、通常、金属表面被覆剤に使用される有機顔料を用いることができる。上記防錆剤としては特に限定されず、例えば、タンニン酸、没食子酸等が挙げられる。

【0092】上記金属表面被覆剤における溶液のpHとしては、0.5~13であれば特に限定されず、例えば、0.5~7であることが好ましい。0.5未満であると、金属表面が浸食されるおそれがある。7を超えると、金属表面に対する作用が充分でなくなるおそれがあり、また、溶液の安定性が劣るおそれがある。より好ましくは、1~6である。このようなpHに調整するには、pH調整剤等を用いることが好ましい。上記pH調整剤としては特に限定されず、例えば、上述したリン酸等の酸等が挙げられ、耐食性が向上することから、リン

酸を用いることが好ましい。

【0093】上記金属表面被覆剤はまた、必要に応じて、通常用いることができる導電性顔料、重金属を有する化合物、エッチング剤、エッチング助剤、多価アニオン、アルミニウムイオン、酸化剤、潤滑剤、着色剤等を含んでいてもよい。また、更に必要に応じて、硬化剤、増粘剤、紫外線吸収剤、光安定剤等を含んでいてもよい。

【0094】本発明の金属表面被覆剤は、金属表面処理剤として用いて防錆処理することができるものである。上記防錆処理の方法としては特に限定されず、例えば、化成処理されていない金属基材に対して塗装することにより行ってもよく、化成処理された金属基材に対して塗装することにより行ってもよい。この場合、本発明の金属表面被覆剤が、クロム化合物等による化成処理を施すことなく、金属基材に対してノクロムの防錆処理を行うことができ、かつ、従来の防錆処理と同等以上の耐食性と塗装下地性とを付与することができるものであることから、生産コストを抑制し、また、環境汚染を抑制するために、クロム化合物等により化成処理されていない金属基材に対して塗装することにより、化成処理工程をなくしたノクロムの防錆処理とすることが望ましい。

【0095】上記金属基材としては特に限定されず、例えば、鉄、鋼、合金鋼、亜鉛、亜鉛合金、アルミニウム、アルミニウム合金等の金属；これらの金属表面に亜鉛等を含む金属をメッキや溶射等により被覆した金属等が挙げられる。これらの中でも、本発明の金属表面被覆剤による被膜が充分にその作用を発揮することができることから、亜鉛、亜鉛合金、アルミニウム、アルミニウム合金等の金属や、亜鉛等を含む金属をメッキや溶射等により被覆した金属を用いることが好ましい。より好ましくは、金属表面が亜鉛を含む場合である。

【0096】上記金属表面被覆剤の塗装方法としては特に限定されず、例えば、ハケ塗り、スプレー塗装、ロール塗装、浸漬塗装等の通常の方法が挙げられる。上記金属表面被覆剤を塗装した後の乾燥及び硬化処理方法は特に限定されない。熱あるいは熱風による乾燥の場合は、例えば、雰囲気温度が常温～250℃で数秒～数分程度乾燥することが好ましい。より好ましくは、80～200℃、更に好ましくは、100～180℃である。この場合、金属基材表面の最終到達温度は、常温～250℃であることが好ましい。より好ましくは80～200℃、更に好ましくは、100～200℃である。金属基材表面の最終到達温度が80℃以上、好ましくは100℃以上であると、有機イオウ化合物を含む場合には、活性イオウを充分に発生させることができることになる。

【0097】上記金属表面被覆剤により形成される被膜の膜厚としては特に限定されず、例えば、平均膜厚として0.1～5μmであることが好ましい。より好ましくは、0.2～3μmであり、更に好ましくは、0.3～

2μmであり、最も好ましくは、0.4～1.0μmである。防錆処理による被膜の膜厚を1μm以下とすると、防錆処理鋼板が被膜により絶縁されにくくなることから、電気溶接が可能となる。また、鋼板を加工するときに被膜が充分な追従性を有することになることから、防錆処理鋼板の加工性を向上させることができる。

【0098】本発明の金属表面被覆剤は、金属表面に対して優れた耐食性を付与し、かつ、充分な密着性と基本性能とを有するものである。また、それにより形成される被膜上に、塗装前処理工程で行われる付着油分除去（脱脂）が行われたり、各種の塗料による塗装が施されても、被膜が剥離したり基本性能が損なわれたりすることがないものである。このため、金属表面処理剤として用いられることにより、化成処理を施すことなく、金属基材に対してノクロムの防錆処理を行うことができる。また、1μm以下の膜厚として、防錆処理鋼板の汎用性・実用性をより高めることができることとなる。

【0099】本発明の金属表面被覆剤はまた、上述した金属表面処理剤として用いることができる他に、耐食性や密着性等を付与することを目的とするプライマー塗料、美粧性等を付与することを目的とするプレコートメタル（PCM）用塗料等として用いることができる。これにより、優れた耐食性と基本性能とを有する塗装鋼板を作製することができることになる。

【0100】

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。なお、「部」は、「重量部」を示す。

【0101】調製例1

攪拌機、還流冷却管、温度計、窒素導入管及び滴下漏斗を備えた1Lのフラスコに、脱イオン水707部と、25%アニオン性活性剤（「ハイテノール18E」、商品名、第一工業製薬社製）水溶液40部とを仕込んだ後、窒素を導入しつつ65℃に昇温した。アクリル酸48部、メチルメタクリレート57部、ブチルアクリレート157部及びスチレン138部からなる単量体混合物80部をフラスコ内に添加し15分攪拌を行った後、1.8%過酸化水素水14部と3%L-アスコルビン酸水溶液13部を添加し初期重合を開始した。15分後、残りの単量体を1.5時間かけて滴下した。この間、0.8%過酸化水素水32部と3%L-アスコルビン酸水溶液29部とを1.5時間かけて滴下した。滴下終了後、70℃で2時間熟成後に冷却し、25%アンモニア水14部を添加し、均一に攪拌して重合体を得た。この重合体に、13%エチレンイミン水溶液220部を40℃以下にて1時間にわたり滴下後、50℃で4時間反応することで、不揮発分30%の水分散性両イオン性樹脂（A）を得た。この水分散性両イオン性樹脂（A）は、重量平均分子量（Mw）が400000、平均粒子径が140

nmであった。実施例中において、平均粒子径の測定は、上述した動的光散乱法測定によった。

【0102】調製例2

初期重合を67℃で実施した他は、調製例1と同様に実施した。得られた水分散性両イオン性樹脂(B)は、重量平均分子量(Mw)が400000、平均粒子径が100nmであった。

【0103】調製例3

メタクリル酸メチル99部、メチルメタクリレート121部、ブチルアクリレート137部及びスチレン190部を、2-エトキシエタノール550部中、ラジカル重合開始剤の存在下で重合を行い、重合物の溶液を得た。これにエチレンイミン124部を加え反応後、38%塩酸水溶液で酸性にしてpH5.0に調整し脱イオン水を加えることで、不揮発分が30%の水希釈性両イオン性樹脂(C)を得た。

【0104】比較調製例1

初期重合を67℃で実施した他は、調製例2と同様に重合のみ行った。得られた水分散性アニオン性樹脂(D)は、重量平均分子量(Mw)が400000、平均粒子径が100nmであった。

【0105】実施例1

調製例1で得た水分散性両イオン性樹脂(A)100部に、調製例3で得た水希釈性両イオン性樹脂(C)10部、更に85%リン酸4.0部を加え充分に攪拌することで金属表面被覆剤を得た。次に、板厚0.5mmの電気亜鉛メッキ鋼板を脱脂後、水洗乾燥して試験板とした。この鋼板に、得られた金属表面被覆剤をバーコーターにて乾燥後に所定の膜厚となるように塗布し、120℃の熱風乾燥機内で1分間加熱乾燥を行い表面被覆剤を得た。このときの試験板の最終到達温度は80℃であった。この表面被覆剤の耐食性を見るため、JIS-Z2371による塩水噴霧試験を行い、白錆発生面積率が5%以上になる時間で評価した。

【0106】実施例2

調製例2で得た水分散性両イオン性樹脂(B)100部に、調製例3で得た水希釈性両イオン性樹脂(C)10部、更に85%リン酸4.0部を加え充分に攪拌することで金属表面被覆剤を得た。得られた金属表面被覆剤を用いて、実施例1と同様に表面被覆剤を得て評価した。

実施例3

調製例2で得た水分散性両イオン性樹脂(B)100部に、水溶性樹脂としてエボミンP-1000(商品名、日本触媒社製ポリエチレンイミン)10部、更に85%リン酸4.0部を加え充分に攪拌することで金属表面被覆剤を得た。得られた金属表面被覆剤を用いて、実施例1と同様に表面被覆剤を得て評価した。

実施例4

調製例2で得た水分散性両イオン性樹脂(B)100部に、水溶性樹脂としてPVA-205(商品名、クラレ

社製ポリビニルアルコール)の10%水溶液を30部、更に85%リン酸4.0部を加え充分に攪拌することで金属表面被覆剤を得た。得られた金属表面被覆剤を用いて、実施例1と同様に表面被覆剤を得て評価した。

【0107】実施例5

調製例2で得た水分散性両イオン性樹脂(B)100部に、水溶性樹脂としてポリエチレングリコールを3.0部、更に85%リン酸4.0部を加え充分に攪拌することで金属表面被覆剤を得た。得られた金属表面被覆剤を用いて、実施例1と同様に表面被覆剤を得て評価した。

実施例6

調製例2で得た水分散性両イオン性樹脂(B)100部に、調製例3で得た水希釈性両イオン性樹脂(C)10部、更に85%リン酸4.0部及びジエチルチオ尿素1.7部を加え充分に攪拌することで金属表面被覆剤を得た。得られた金属表面被覆剤を用いて、実施例1と同様に表面被覆剤を得て評価した。

実施例7

調製例2で得た水分散性両イオン性樹脂(B)100部に、調製例3で得た水希釈性両イオン性樹脂(C)10部、更に85%リン酸4.0部及びエポクロスWS-500(商品名、日本触媒社製)4.1部を加え充分に攪拌することで金属表面被覆剤を得た。得られた金属表面被覆剤を用いて、実施例1と同様に表面被覆剤を得て評価した。

【0108】実施例8

調製例2で得た水分散性両イオン性樹脂(B)100部に、調製例3で得た水希釈性両イオン性樹脂(C)10部、更に85%リン酸4.0部及び水分散性コロイダルシリカ液スノーテックスC(商品名、日産化学社製)8.0部を加え充分に攪拌することで金属表面被覆剤を得た。得られた金属表面被覆剤を用いて、実施例1と同様に表面被覆剤を得て評価した。

実施例9

調製例2で得た水分散性両イオン性樹脂(B)100部に、調製例3で得た水希釈性両イオン性樹脂(C)10部、更に85%リン酸4.0部、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン10部を加え充分に攪拌することで金属表面被覆剤を得た。得られた金属表面被覆剤を用いて、実施例1と同様に表面被覆剤を得て評価した。

【0109】

【表1】

実施例	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	金属表面被覆剤の配合(部)		
										両イオン性樹脂	水溶性樹脂	リン酸化合物
	水分散性両イオン性樹脂(A)	100	-	-	-	-	-	-	-			
	水分散性両イオン性樹脂(B)	-	100	100	100	100	100	100	100			
	水溶性樹脂(陽イオン性及び/又は両イオン性樹脂)	10	10	-	-	10	10	10	10			
	水溶性樹脂	-	-	10	-	-	-	-	-			
	水溶性樹脂	-	-	-	30	-	-	-	-			
	リン酸化合物	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0			
	有機イオン化合物	-	-	-	-	1.7	-	-	-			
	多官能環状樹脂	-	-	-	-	-	4.1	-	-			
	水分散性シリカ	-	-	-	-	-	-	8.0	-			
	トリメチルシリル化合物	-	-	-	-	-	-	-	10			
	被覆厚(μm)	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7			
	密着性評価	10	10	10	10	10	10	10	10			
	耐食性評価(時間)	90	110	100	110	130	110	120	120			

【0110】比較例1

調製例1で得た水分散性両イオン性樹脂(A)100部に85%リン酸3.5部を加え十分に攪拌することで比較の金属表面被覆剤を得た。得られた比較の金属表面被覆剤を用いて、実施例1と同様に表面被覆板を得て評価した。

比較例2

調製例2で得た水分散性両イオン性樹脂(B)100部に85%リン酸3.5部を加え十分に攪拌することで比較の金属表面被覆剤を得た。得られた比較の金属表面被覆剤を用いて、実施例1と同様に表面被覆板を得て評価した。

比較例3

調製例1で得た水分散性両イオン性樹脂(A)100部に、水溶性樹脂としてPVA-205の10%水溶液を200部、更に85%リン酸10.5部を加え十分に攪拌することで比較の金属表面被覆剤を得た。得られた比較の金属表面被覆剤を用いて、実施例1と同様に表面被覆板を得て評価した。

比較例4

比較調製例1で得た水分散性アニオン性樹脂(D)100部に、調製例3で得た水希釈性両イオン性樹脂(C)10部を加え十分に攪拌することで比較の金属表面被覆剤を得た。得られた比較の金属表面被覆剤を用いて、実施例1と同様に表面被覆板を得て評価した。

【0111】

【表2】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	
比較の 金属表面 被覆剤の 配合(部)	分散体	水分散性両イオン性樹脂(A)	100	—	100	—
		水分散性両イオン性樹脂(B)	—	100	—	—
		水分散性両イオン性樹脂(D)	—	—	—	100
	水溶性樹脂(陽イオン性及び／又は両イオン性樹脂)	水希釈性両イオン性樹脂(C)	—	—	—	10
	水溶性樹脂	PVA-205	—	—	200	—
	リン酸化合物	85%リン酸	3.5	3.5	10.5	—
被覆膜厚(μm)		0.7	0.7	0.7	0.7	
密着性評価		10	10	5	5	
耐食性評価(時間)		50	60	30	5未満	

【0112】表1及び表2に、実施例及び比較例の評価結果を示した。評価結果から明らかなように、本発明の金属表面被覆剤で被覆された金属板は、耐食性、密着性に優れることが判った。

【0113】

【発明の効果】本発明の金属表面被覆剤は、上述の構成

よりなるので、金属表面に化成処理を施す必要をなくしてノクロムの防錆処理を行うことができることから、生産コストを抑制したり、環境汚染を抑制したりすることができ、また、1μm以下の膜厚として、防錆処理鋼板の汎用性・実用性をより高めることができるものである。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J038 BA092 BA102 BA112 BA132
 BA162 BA172 BA192 BA222
 CE022 CG012 CG141 CG172
 CK021 CK032 CQ011 CR071
 DB391 DD001 DF021 DF022
 DG001 DG061 DH021 DJ011
 GA06 GA09 MA10 MA14 NA03
 NA12 NA27 PA19 PC02 PC08
 4K026 AA02 AA07 AA12 AA22 BA01
 BA03 BB06 BB08 BB10 CA16
 CA26 CA37 CA38 CA39 CA41
 DA15
 4K044 AA02 AB02 BA10 BA17 BA21
 BB03 BC02 BC04 CA16 CA53